

El estudio de las reacciones químicas desde un punto de vista energético mejora la descripción de los procesos químicos. La entalpía o contenido energético cambia al pasar de los reactivos a los productos y, junto con la entropía o grado de desorden, determina el que una reacción se produzca o no espontáneamente. La variación de entalpía en una reacción química no depende del camino seguido por la reacción, sino sólo de los estados inicial y final.

Las reacciones químicas son procesos de transformación o cambio de unas sustancias en otras. En ciertas ocasiones, el interés de este tipo de procesos se centra en la obtención de nuevos productos útiles para la medicina o para la industria; en otras, se persigue la obtención de energía; tal es el caso, por ejemplo, de la combustión de la gasolina o del carbón. En general, las reacciones químicas llevan consigo cambios materiales y también cambios energéticos.

El estudio de los procesos químicos requiere, por tanto, algo más que cálculos sobre cuánta cantidad de productos se forma a partir de una cantidad dada de reactivos. La determinación de la cantidad de energía puesta en juego en una reacción o la explicación de su carácter espontáneo constituyen algunas de las cuestiones o aspectos energéticos de las reacciones químicas.

ENERGÍA Y PROCESOS QUÍMICOS

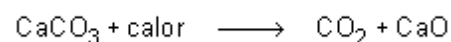
Conceptos fundamentales

Toda reacción química lleva asociada una variación observable de energía que puede manifestarse en forma luminosa, eléctrica, mecánica o calorífica, siendo esta última, con mucho, la más frecuente. Para estudiar un proceso químico desde un punto de vista energético, se suele considerar separadamente el conjunto de sustancias en transformación, denominado genéricamente *sistema*, del resto, que recibe el nombre de *medio* o *entorno*. De acuerdo con lo anterior, las reacciones químicas implican una transferencia de energía que en unas ocasiones se lleva a cabo del sistema al medio y en otras en sentido inverso. Si la reacción lleva consigo un desprendimiento de calor del sistema al medio, se denomina *exotérmica*. Por el contrario, si el proceso químico implica la absorción de una cierta cantidad de calor del medio por parte del sistema, se denomina *endotérmica*.

Todas las reacciones de combustión son exotérmicas; así, la reacción de combustión del hidrógeno libera gran cantidad de calor:



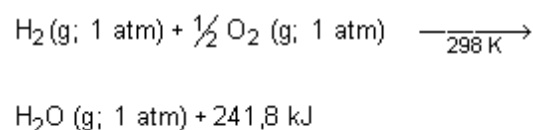
Por el contrario, la reacción de descomposición del carbonato de calcio es endotérmica pues requiere la aportación al sistema de una cierta cantidad de energía calorífica del medio:



La cantidad de calor desprendido o absorbido en una reacción química, referida a las cantidades de sustancias, en número de moles, que figuran en la correspondiente ecuación química ajustada, se denomina *calor de reacción*. Se expresa en kilocalorías (kcal) o en kilojulios (kJ) y suele situarse en el segundo miembro de la ecuación; en el caso de que se trate de una reacción endotérmica irá precedido de un signo menos.

Los calores de reacción dependen de las condiciones de presión, temperatura y estado físico (sólido, líquido o gaseoso) del sistema; por ello, cuando se pretendan hacer cálculos de energía deben especificarse en la ecuación química dichas condiciones.

Así la reacción de formación del agua se escribirá en forma completa como:



Dado que las diferentes sustancias son gaseosas, se ha hecho explícita la presión. En ocasiones, se sobreentiende que los calores de reacción están referidos a unas condiciones estándar de presión y temperatura, por lo general 1 atmósfera y 298 K, señalándose únicamente el estado físico. La ecuación química resultante de añadir toda esta información recibe el nombre de *ecuación termoquímica*.

El contenido energético de las sustancias químicas

Si en los procesos químicos se producen cesiones o absorciones de energía del sistema al medio, cabe pensar que tanto los reactivos como los productos almacenan una determinada cantidad de energía, siendo la diferencia entre ambas la que entra en juego en la reacción química. A tal cantidad de energía almacenada por cada una de las sustancias se le denomina *contenido energético* o *entalpía* y se representa mediante la letra *H*.

De acuerdo con esto, en las reacciones endotérmicas el contenido energético de los productos es superior al de los reactivos; el sistema ha pasado de un estado inicial menos energético a otro final más energético, y para ello ha sido preciso la absorción de la correspondiente cantidad de energía del medio. En las reacciones exotérmicas sucede, por el contrario, que el contenido energético de los productos es inferior al de los reactivos, de modo que el estado final del sistema es menos energético que el estado inicial; el sistema ha perdido energía cediéndosela al medio. En aquellas reacciones en las cuales las condiciones de presión y temperatura se mantienen constantes, la diferencia δH de contenido energético del sistema entre los estados final e inicial, o lo que es lo mismo, la energía puesta en juego en el proceso, coincide con el calor de reacción que aparece de forma explícita en la ecuación termoquímica. En las reacciones endotérmicas la variación de entalpía es positiva, $\delta H > 0$, mientras que en las exotérmicas es negativa, $\delta H < 0$.

Cabe preguntarse cuál es, finalmente, la razón por la que en las reacciones químicas se producen estos cambios de energía. La respuesta se encuentra en la propia naturaleza de los procesos químicos. Una reacción química implica una ruptura de enlaces y una posterior recomposición de los átomos resultantes en moléculas diferentes, formadas por nuevos enlaces.

No todos los enlaces son igual de fuertes, es decir, la energía necesaria para romperlos (energía de enlace) es, en general, diferente, de ahí que toda reorganización implique una variación del contenido energético del sistema. Si los enlaces de los productos son, en conjunto, más débiles que los de los reactivos, podrá haber producción de energía y la reacción será exotérmica. Si por el contrario, los enlaces de los productos son más fuertes que los de los reactivos, habrá sido necesario un aporte de energía y la reacción será entonces endotérmica.

LA ESPONTANEIDAD DE LAS ...

El principio de mínima energía

Como en toda la naturaleza, también en las reacciones químicas opera el principio de mínima energía según el cual los sistemas materiales tienden a evolucionar en el sentido en el que disminuye su energía potencial. Una bola rueda por un plano inclinado hasta encontrar la posición más baja, que es la de menor energía; un muelle comprimido se expande para conseguir una condición de mínima deformación y, por tanto, de mínima energía acumulada, y una reacción química evoluciona hacia estados de menor contenido energético.

Sucede, en ocasiones, que siendo el contenido energético de los productos inferior al de los reactivos, el sistema en cuestión no evoluciona espontáneamente como cabría esperar según el principio de mínima energía. En una parte de los casos, esto es debido a que se precisa una cierta cantidad de energía, por lo general pequeña, para poner en marcha la reacción, de la misma manera que es preciso dar un impulso inicial a un bloque de madera para que descienda por un plano inclinado. Esta dosis de energía inicial se denomina *energía de activación* y se emplea en la ruptura de los primeros enlaces, que suministrará energía propia suficiente como para mantener la reacción por sí misma.

El principio de máximo desorden

De acuerdo con el principio de mínima energía, considerado aisladamente, ninguna reacción endotérmica podría ser espontánea, pues en este tipo de reacciones la energía del sistema aumenta. Sin embargo, existen en la naturaleza reacciones y procesos que, siendo endotérmicos, se producen espontáneamente. Ello indica que, junto con la energía, otro factor debe condicionar el carácter espontáneo de una reacción química. Ese factor adicional es el *grado de desorden*, también denominado *entropía* (S).

La entropía depende de factores tales como el número de partículas en juego o el estado físico de las sustancias. Así el estado gaseoso es más desordenado que el líquido o que el sólido y corresponde, por lo tanto, a una mayor entropía.

Junto con la tendencia a alcanzar el estado de mínima energía, los sistemas químicos tienden de forma natural a alcanzar el estado de máximo desorden y son ambos factores los que controlan conjuntamente el carácter espontáneo de las reacciones químicas.

Un balance entre energía y desorden

El hecho observado de que la espontaneidad de las reacciones químicas dependa no sólo de la energía sino también del desorden, puede explicarse a partir de la siguiente ecuación entre magnitudes físicas:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (23.1)$$

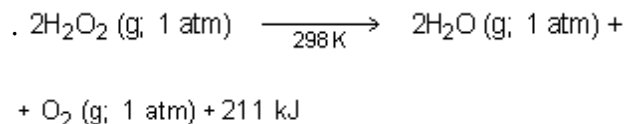
donde H es el contenido energético o entalpía, T es la temperatura absoluta, S es la entropía y G la llamada *energía libre de Gibbs*. Esta magnitud G a la que contribuyen tanto la entalpía como la entropía, es la que determina el carácter espontáneo de una reacción química. En todos los procesos espontáneos la energía libre del sistema disminuye, es decir, el valor final de G es menor que el inicial y, por tanto, ΔG es negativa. De acuerdo con la anterior ecuación, tal disminución ($\Delta G < 0$) podrá ser debida a una disminución del contenido energético H ($\Delta H < 0$), a un aumento del desorden ($\Delta S > 0$) o a ambos.

El resultado final de ese balance entre energía y desorden es entonces el responsable de la espontaneidad de la reacción. Si $T\Delta S$ es mayor que ΔH aunque el proceso sea endotérmico ($\Delta H > 0$) será espontáneo ($\Delta G < 0$). Tal es el caso de la reacción:



que no es espontánea a 258 K y sí lo es a 358 K, porque, a esa temperatura, el término de desorden $T\Delta S$ predomina sobre el de energía ΔH , con lo que ΔG resulta negativo. Este ejemplo muestra la importancia que tiene el factor temperatura a la hora de establecer si una reacción química es o no espontánea.

Toda reacción exotérmica ($\Delta H < 0$) en la que tenga lugar un aumento de entropía ($\Delta S > 0$) es espontánea ($\Delta G < 0$). La reacción de descomposición del agua oxigenada constituye un ejemplo:



En este proceso aumenta el número de partículas (a igualdad de estado gaseoso de reactivos y productos) por lo que aumenta el desorden; pero además, desprende calor ($\delta H < 0$). Ambas circunstancias contribuyen a que la energía libre disminuya y así, el proceso tiene lugar espontáneamente.

Además de las consideradas anteriormente, existen otras posibilidades para ese balance definido por la ecuación (23.1). La tabla adjunta las resume esquemáticamente.

APLICACIÓN: EVOLUCIÓN DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

La reacción de síntesis del amoníaco:



viene acompañada, en las condiciones de 298 K de temperatura y una atmósfera de presión, por los siguientes cambios en las variables termodinámicas H y S :

$$\delta H = -22,1 \text{ kcal}$$

$$\delta S = -47,4 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/K}$$

Discútase en qué condiciones la reacción se efectuará espontáneamente.

Dado que δH es negativa hay una pérdida de contenido energético por parte del sistema, o lo que es lo mismo, la reacción es exotérmica. Por su parte la entropía disminuye como corresponde a una disminución en el número de moléculas que pasa de ser cuatro para los reactivos a dos para el producto.

Para averiguar si a la temperatura considerada la reacción evoluciona espontáneamente será preciso determinar δG y particularmente su signo:

$$\delta G = \delta H - T\delta S = -22,1 - [298 - (-47,4) \cdot 10^{-3}] = 8,0 \text{ kcal}$$

La δG resulta negativa, por tanto la reacción es espontánea. Un aumento de temperatura no favorece la reacción; en efecto, al aumentar la temperatura el segundo término se hace más positivo y por tanto δG resulta menos negativo.

LA LEY DE HESS

Calor de formación y calor de reacción

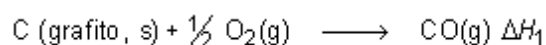
El *calor de formación* δH_f de una sustancia química representa la energía liberada o consumida durante la formación de dicha sustancia, en condiciones normales, a partir de los elementos que la constituyen. Si en tales condiciones se consideran nulos los contenidos energéticos H de los elementos, el calor de formación δH_f de un compuesto coincide con su contenido energético o entalpía. Si se compara la definición de calor de formación con la de calor de reacción se observa que el calor de formación es un tipo particular de calor de reacción (el correspondiente a reacciones de formación o de síntesis de un compuesto).

La determinación de calores de reacción puede efectuarse de un modo experimental si la reacción

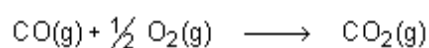
correspondiente se lleva a cabo de forma aislada y controlada en el interior de un calorímetro. Sin embargo, en ocasiones, esto no es posible porque tienen lugar varias reacciones simultáneamente, y no una sola. En tales casos es posible determinarlos de una forma indirecta, recurriendo a una propiedad de la entalpía; el hecho de que H sea una *función de estado*, esto es, que dependa exclusivamente de los estados inicial y final del sistema, permite calcular calores de reacción a partir del conocimiento de procesos intermedios.

Ley de Hess

El calor de formación δH_1 del monóxido de carbono, CO:



no puede determinarse directamente porque en las condiciones en que se produce, parte del CO se transforma en CO₂. Sin embargo, sí que es posible medir directamente, con la ayuda del calorímetro, los calores de reacción de los siguientes procesos:



$$\Delta H_2 = -282,6 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_3 = -392,9 \text{ kJ/mol}$$

El conjunto de estas tres reacciones puede escribirse en la forma:



Dado que el efecto térmico de una reacción no depende del camino, sino sólo de los estados inicial y final, se podrá escribir:

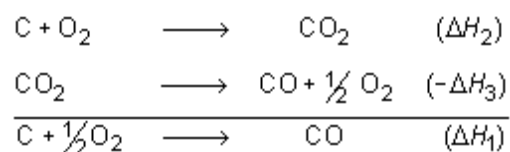
$$\delta H_3 = \delta H_1 + \delta H_2$$

y por tanto:

$$\delta H_1 = \delta H_3 - \delta H_2 = -392,9 + 282,6 = -110,3 \text{ kJ/mol}$$

Dicho de otro modo cuando una reacción $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$

escribirse como la suma algebraica (suma con signos) de otras reacciones:



su calor de reacción es la suma algebraica de los calores de tales reacciones

($\delta H_1 = \delta H_2 - \delta H_3$). O en otros términos: el calor de la reacción de un determinado proceso químico es siempre el mismo, cualquiera que sea el camino seguido por la reacción, o sus etapas intermedias.

El contenido de este enunciado recibe el nombre de *Ley de Hess*. De acuerdo con esa misma ley, los calores de reacción pueden calcularse a partir de los calores de formación de reactivos y productos.

El siguiente diagrama representa los procesos de formación y reacción de reactivos y productos, y sus relaciones en términos energéticos:



Aplicando la ley de Hess a los dos diferentes caminos que conectan reactivos y productos e igualando ambos términos resulta:

$$\delta H = -\delta H_f (\text{reactivos}) + 0 + \delta H_f (\text{productos})$$

es decir:

$$\delta H = \delta H_f (\text{productos}) - \delta H_f (\text{reactivos})$$

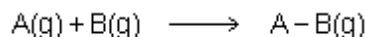
Por tanto, el calor de reacción de un proceso químico resulta ser igual a la diferencia entre los calores de formación de los productos y los calores de formación de los reactivos:

$$\delta H = (\text{suma calores de formación de prod.}) -$$

$$- (\text{suma calores de formación de react.})$$

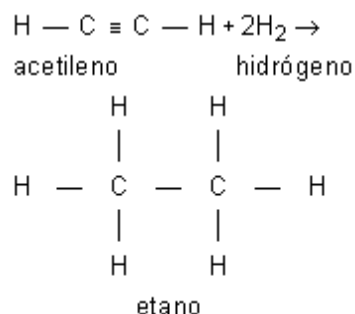
CALOR DE REACCIÓN Y ENERGÍA DE ENLACE

La energía de enlace es la cantidad de energía que se libera en la formación de un enlace entre átomos cuando reaccionan en estado gaseoso. Constituye una medida de la fuerza del enlace covalente; así, por ejemplo, a un enlace sencillo carbono-carbono le corresponde una energía de enlace de $-83,1$ kcal/mol; a uno doble -147 kcal/mol y a uno triple -194 kcal/mol. Desde el punto de vista de la termoquímica, se puede interpretar como la variación de entalpía H correspondiente a una reacción del tipo:



efectuada en condiciones de 1 atm de presión y 298 K de temperatura, siendo A y B los átomos considerados. La energía de enlace $\delta H(A-B)$ es siempre negativa, pues en la unión disminuye el contenido energético del sistema, haciéndose más estable.

La aplicación de la ley de Hess permite determinar el calor de reacción a partir de las energías de enlace y viceversa. Como ejemplo de la primera posibilidad puede considerarse el cálculo del calor de reacción del proceso:



en el cual se rompen dos enlaces H δ H y un enlace C δ C y aparecen un enlace

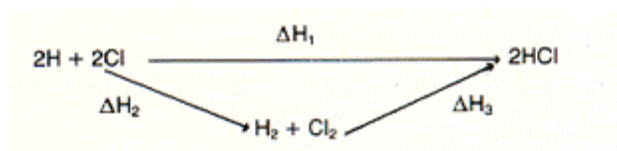
C δ C y cuatro enlaces H δ C nuevos. El balance global de estas operaciones parciales en términos de variación del contenido energético será:

$$\delta H_f = \delta H(\text{C} \delta \text{C}) + 4\delta H(\text{C} \delta \text{H}) - [\delta H(\text{C} \delta \text{C}) + 2\delta H(\text{H} \delta \text{H})]$$

A partir de las energías de enlace correspondientes, supuestas conocidas, se calcula entonces el calor de reacción.

Como ejemplo de la segunda posibilidad, se presenta el cálculo de la energía de enlace H δ Cl a partir del calor de formación δH_f del HCl y de las energías de los enlaces H δ H y Cl δ Cl (supuestas conocidas).

La formación del HCl puede efectuarse por los siguientes caminos:



De acuerdo con la ley de Hess:

$$\delta H_1 = \delta H_2 + \delta H_3$$

en donde,

$$\delta H_1 = 2\delta H(\text{H} \delta \text{Cl})$$

$$\delta H_2 = \delta H(\text{H} \delta \text{H}) + \delta H(\text{Cl} \delta \text{Cl})$$

$$\delta H_3 = 2\delta H_f$$

por tanto:

$$\Delta H(\text{H} - \text{Cl}) = \frac{1}{2} [\Delta H(\text{H} - \text{H}) + \Delta H(\text{Cl} - \text{Cl}) + 2\Delta H_f]$$